

# PREPARATION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP11060626

Publication date: 1999-03-02

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- International: C07C2/06; C07B61/00; C07C11/107; C08F4/69;  
C08F10/00; C08F10/14; C10G50/00; C07B61/00;  
C07C2/00; C07B61/00; C07C11/00; C08F4/00;  
C08F10/00; C10G50/00; C07B61/00; (IPC1-7):  
C07B61/00; C08F4/69; C07C2/06; C07C11/107;  
C08F10/00; C08F10/14; C10G50/00

- European:

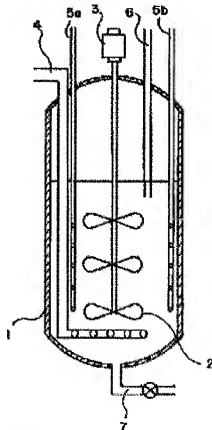
Application number: JP19970229206 19970826

Priority number(s): JP19970229206 19970826

Report a data error here

## Abstract of JP11060626

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for preparing an  $\alpha$ -olefin oligomer which can produce an  $\alpha$ -olefin oligomer in a high yield with high selectivity while maintaining high catalytic activity by feeding an  $\alpha$ -olefin, a solvent, and a chromium-based catalyst into a reaction zone, a catalyst component having a specified concn. being continuously fed into the reaction zone through a catalyst feed nozzle having a plurality of blowing nozzles. **SOLUTION:** A predetermined amt. of a reaction solvent or a reaction product is introduced into a reactor 1. An  $\alpha$ -olefin is fed through a feed nozzle 4 under predetermined temp. and pressure conditions under agitation by means of an agitator 2, while a chromium-based catalyst is continuously fed through catalyst feed nozzles 5a, 5b in such a state that the chromium-based catalyst has been diluted with a reaction solvent to a concn. of not more than 1 mol/liter, pref. 0.0001 to 0.5 mol/liter, thereby permitting an oligomerization reaction of the  $\alpha$ -olefin to proceed under a pressure of 3 to 250 kg/cm<sup>2</sup>, pref. 5 to 100 kg/cm<sup>2</sup>, at a temp. of 30 to 250 deg.C, pref. 50 to 150 deg.C for 10 min to 10 hr, pref. 0.5 to 6 hr while forming a catalytically active component in the reaction zone.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平11-60626

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別符号	F I
C 0 8 F 4/69		C 0 8 F 4/69
C 0 7 C 2/06		C 0 7 C 2/06
11/107		11/107
C 0 8 F 10/00		C 0 8 F 10/00
10/14		10/14

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

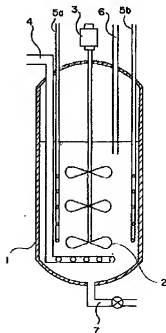
(21) 出願番号	特願平9-229206	(71) 出願人	000005068 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月26日	(72) 発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市瀬田三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島事業所内
		(73) 発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬田三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島事業所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 晴司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高い触媒活性を維持して1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率かつ高選択率で製造することができる工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法の提供。

【解決手段】 クロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、 $\alpha$ -オレフィン、溶媒および触媒を反応帯域に供給するに際し、それぞれの触媒成分を1モル/リットル以下の濃度で、複数個の吹き込み口を有する触媒供給ノズルから反応帯域へ連続的に供給する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の成分からなるクロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、 $\alpha$ -オレフィン、溶媒および触媒を反応槽域に供給するに際し、それぞれの触媒成分を1モル/リットル以下の濃度で、複数回の吹き込み口を有する触媒供給ノズルから反応槽域へ連続的に供給することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が少なくともクロム化合物(a)、アミン、アミドおよびイミドからなる群から選ばれた窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)およびハロゲン含有化合物(d)の触媒成分を組み合わせたものである請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 それぞれの触媒成分を複数回の吹き込み口を上方向に有する触媒供給ノズルから反応槽域へ連続的に供給する請求項1または2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】  $\alpha$ -オレフィンを、複数回の吹き込み口を横方向に有する $\alpha$ -オレフィン供給ノズルから反応槽域に連続供給する請求項1〜3に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 反応槽域に供する $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンである請求項1〜4に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物と有機アルミニウム化合物から成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含む架橋金属化合物とポリドロカルビルアルミニウムオキシドからなるクロム系触媒を用いて、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有する化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られたクロム系触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。更に、南アフリカ特許ZA93/0350号明細書には、クロム、ピロリル環含有化合物、金属アルキルおよびハライド源を共通の溶液中で混合すること

により得られたクロム系触媒を使用して、エチレンを三量化する方法が記載されている。

【0004】一方、本発明者らは、特開平6-145241号公報において、クロム-ピロリル結合を持つ化合物およびアルキルアルミニウムの組み合わせから成るクロム系触媒を使用し、 $\alpha$ -オレフィンと接触する前にはクロムを含む化合物と金属アルキル化合物とが接触しない態様を採用した $\alpha$ -オレフィン低重合反応を提案した。この方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを高活性で得ることができる。

【0005】更に、本発明者らは、特開平6-157655号公報において、炭化水素溶液中、クロム塩とピロリル環含有化合物とを反応させて得られる化合物とアルキルアルミニウム化合物とを上記と同様の方法で接触させる $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を提案した。この方法に従えば、特に、エチレンの三量化反応を高活性で行い、純度の高い1-ヘキセンを製造することができる。

【0006】また、最近、本発明者らは、特開平8-3216号公報において、クロム含有化合物、ピロリル環含有化合物、金属アルキル化合物およびハライド源の組み合わせから成るクロム触媒を使用し、 $\alpha$ -オレフィンと接触する前にはクロム含有化合物と金属アルキル化合物とが接触しない態様を採用した $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を提案した。この方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により、1-ヘキセンをより高活性で得ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0008】また、南アフリカ特許ZA93/0350号明細書に記載された方法では、1-ヘキセンの選択率が高いが、工業的な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法という観点からは、触媒活性が未だ不十分である。更に、特開平6-145241号公報および特開平6-157655号公報に記載された方法でも、工業的な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法という観点からは、触媒性能が未だ不十分である。一方、特開平8-3216号公報に記載された方法では、工業的な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法という観点からは、十分に高い活性が達成されているが、1-ヘキセンの選択率が不十分である欠点を有する。

【0009】本発明は、上記欠点に鑑みなされたものであり、その目的は、高い触媒活性を維持して1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率かつ高選

状で製造することができる工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、触媒成分および原料 $\alpha$ -オレフィンの反応帯域への供給方法と特定することおよび供給する触媒成分の濃度を特定して $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行わせることにより、上記問題点が解決でき、上記目的が達成できることを見だし、本発明を完成した。本発明は、複数の成分からなるクロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、 $\alpha$ -オレフィン、溶媒および触媒を反応帯域に供給するに際し、それぞれの触媒成分を1モル/リットル以下の濃度で、複数個の吹き込み口を有する触媒供給ノズルから反応帯域へ連続的に供給することとを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、クロム系触媒は複数の成分からなるが、これらの成分は好ましくは少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミドおよびイミドより成る群から選ばれる1種以上の窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)およびハロゲン含有化合物(d)から調整された触媒を使用する。これらの各成分系のクロム系触媒としては、特開平8-3216号公報および特開平8-134131号公報に記載の各成分から成るものを用いることができる。

【0012】本発明で好ましく使用されるクロム化合物(a)は、一般式 $\text{CrX}_n$ で表される。ただし、該一般式中、Xは、任意の有機基又は無機基もしくは陰性原子、nは1から6の整数を表し、そしてnが2以上の場合、Xは同一又は相互に異なるいても良い。クロムの価数は0個ないし6個であり、上記一般式中のnとしては2以上が好ましい。有機基としては、炭素数が1〜30の炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシ基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。また、無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。好ましいクロム化合物(a)としては、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフエネート等のクロムのカルボン酸塩が用いられ、クロム(III)-2-エチルヘキサノエートが特に好ましい。

【0013】本発明で好ましく使用される窒素含有化合物(b)は、アミン、アミドおよびイミドから成る群から選ばれる1種以上の化合物である。アミンとしては、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。本発明で使用するアミンの一例は、1級アミンまた

は2級アミンから誘導される金属アミドまたはこれらの混合物であり、他の一つは酸アミドである。イミド類としては、1, 2-シクロヘキサジカルボキシイミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイイミド等およびこれらの金属塩が挙げられる。好ましい窒素含有化合物

(b)としては、2級アミンが用いられ、ピロロール、2, 5-ジメチルピロロール、3, 4-ジメチルピロロール、3, 4-ジクロロピロロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロロール、2-アセチルピロロール等のピロロールまたはその誘導体を用いるのが好ましい。特に好ましいのは、2, 5-ジメチルピロロールである。

【0014】本発明で用いるアルキルアルミニウム化合物(c)としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが用いられ、特に好ましいのはトリエチルアルミニウムである。

【0015】本発明で用いるハロゲン含有化合物(d)は、特開平8-134131号公報に記載の、3個以上のハロゲン原子を有する炭素数2以上の直鎖上ハロ炭化水素が用いられる。例えば1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン等を用いるのが好ましい。

【0016】クロム系触媒は予め調整して反応器に供給しても良いが、触媒を構成する各成分を反応器に供給して反応器内で触媒を形成させることにより、より高い触媒活性を有する触媒を形成させることができる。触媒を構成する各成分を反応器に供給して、反応器内で触媒を形成させるには、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンの存在下で初めて接触する態様で各成分を供給するのが好ましい。このようにすると、エチレンの三量化反応が特に選択的に進行し、エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることができる。このような触媒の供給形態は、特開平8-3216号公報および特開平8-134131号公報に記載されているが、その幾つかの例を挙げれば次の通りである。

【0017】(1)クロム化合物(a)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)とを含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(2)クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)とハロゲン含有化合物(d)とを含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(3)クロム化合物(a)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(4) クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(5) クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ別個に反応帯域に供給する方法。

【0018】本発明においては、上記各触媒成分を反応溶媒で1モル/リットル以下、好ましくは0.0001~0.5モル/リットルの濃度に希釈した状態で反応帯域に複数個の吹き込み口、特に反応帯域の上下方向に設けた複数個の吹き込み口から均一濃度となるように分散させて供給し、一方 $\alpha$ -オレフィンを反応帯域の下方から複数の吹き込み口、特に反応帯域の横方向に設けた複数個の吹き込み口から横方向に均一分散させて供給して、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行わせることを特徴とする。上記各触媒成分を上記濃度より高い濃度で反応帯域に供給した場合には、反応帯域中での触媒活性種の形成が十分でず、それ故、高い触媒活性を有する触媒を形成させることができない。

【0019】上記した各触媒成分および $\alpha$ -オレフィンの供給方法の一例を図面を参照して説明する。図1において、1は反応器、2は攪拌装置、3は攪拌装置を回転させるモーター、4は原料 $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン供給ノズル、5a、5bは触媒供給ノズル、6は溶媒供給ノズル、7は反応生成物取り出し口である。該各触媒供給ノズル5a、5bは上記した触媒調整の態様に従い、通常、2~4本設けられている。反応器1に所定量の敷液、例えば、反応溶媒、または反応生成液を仕込み、これを反応器内に備えられた攪拌装置2によって反応液を攪拌しながら所定温度および圧力下に原料 $\alpha$ -オレフィン供給ノズル4から $\alpha$ -オレフィンを供給し、一方触媒供給ノズル5a、5bから触媒成分を供給して、該反応帯域中で触媒活性種(成分)を形成させながら、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三量化反応を行わせる。反応生成物は反応生成物取り出し口7から取り出される。

【0020】図1において、触媒成分は、反応液面の下の部分の数ヶ所に適当な径の吹き込み口(孔)を有する触媒供給ノズルを使用して反応液中に数ヶ所から分散させて供給するが、該触媒供給ノズルの吹き込み口(孔)の数およびノズルの数は必要に応じて増減してもよい。該触媒供給ノズルの吹き込み口は反応液中における触媒成分が上下方向において均一濃度となるように分散して供給するために、反応器に対して上下方向に分布するように液深の互に異なる位置、好ましくはそれぞれの液深の差が等間隔となるように設けるのがよい。該触媒供給ノズルの吹き込み口を横方向に均一に分布するように設けたのでは、反応液の上下方向に触媒の濃度分布がで

き、本発明の目的とする効果は得られない。

【0021】一方、原料 $\alpha$ -オレフィンについては上記触媒成分の吹き込み口とは逆に反応器の下部の横方向に均一分散できるように図1に示すように攪拌装置2の攪拌翼の下部に横方向に数ヶ所の吹き込み口(孔)を有する $\alpha$ -オレフィン供給ノズルを使用し、原料 $\alpha$ -オレフィンを反応液の下部から供給し、触媒を接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行わせる。該原料 $\alpha$ -オレフィンを反応器の上下方向に均一に分布するように供給した場合には触媒との接触効率が低下して、本発明の目的とする効果は得られない。上記触媒供給ノズル5a、5bの吹き込み口から反応帯域に供給する触媒成分の濃度は上記したように1モル/リットル以下、望ましくは0.0001~0.5モル/リットルの濃度にすることが必要であり、該触媒成分として少なくともクロム化合物(a)を上記濃度にする必要があるが、好ましくは上記した4成分を上記濃度範囲内にするのがよい。

【0022】反応器中の触媒の濃度は、反応溶媒1リットルあたり、クロム化合物(a)が通常 $1.0 \times 10^{-8}$ ~0.5モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-7}$ ~0.2モル、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-6}$ ~0.5モルとなる量である。また、クロム化合物(a)に対する他の成分の使用比率は、クロム化合物(a)1モルにつき窒素含有化合物(b)は1~50モル、特に1~30モル、アルキルアルミニウム化合物(c)は1~200モル、特に10~150モル、ハロゲン含有化合物(d)は1~50モル、特に1~30モルを用いるのが好ましい。このような組成の触媒を用いると、ヘキセンの選択率が90%以上で、ヘキセンに占める1-ヘキセンの比率が99%以上の反応成績を容易に得ることができる。

【0023】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することもできる。特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することができ、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0024】本発明では、通常、30~250℃、3~250 kg/cm<sup>2</sup>の条件下で三量化反応を行わせる。好ましい反応温度、反応圧力はそれぞれ50~150℃、5~100 kg/cm<sup>2</sup>である。また反応時間は通常10分~10時間、好ましくは0.5~6時間である。また、三量化反応は、反応溶媒中の $\alpha$ -オレフィン

に対する $\alpha$ -オレフィン低重合体、特にエチレンに対する1-ヘキセンのモル比が0.05~1.0、特に0.10~0.80となるように行うのが好ましい。すなわち連続反応の場合には、反応溶媒中のエチレンと1-ヘキセンとのモル比が上記の範囲になるように、触媒濃度、反応圧力その他の条件を調節し、回分反応の場合には、モル比が上記の範囲にある時点において反応を中止させるのが好ましい。このようにすることにより、1-ヘキセンよりも沸点の高い成分の副生が抑制されて、1-ヘキセンの選択率が更に高められる。

【0025】また、反応器内に水素を存在させると、一般に触媒活性および三量体の選択率が向上する。水素の存在は、水素分圧として0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>特に1~80 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。反応器から流出した反応液からの生成物の分離は常法に従って行うことができる。通常はまず適宜の固液分離装置を用いて反応液中の副生ポリマーを除去し、次いで蒸留により各成分に分離する。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】＜実施例1＞反応液面より下の部分に、上下方向に直径10 mmの吹き込み口を5ヶ所に設けた内径28 mmの2本の触媒供給ノズル5a、5b、横方向に直径10 mmの吹き込み口を5ヶ所に設けた内径28 mmのエチレン供給ノズル4および溶媒供給ノズル6を備えた図1に示す反応装置を使用して反応を行った。加熱、冷却装置を備えた内容積20 m<sup>3</sup>の耐圧反応器1に一方の触媒供給ノズル5aから2, 5-ジメチルピロール(0.006モル/リットル)、トリエチルアルミニウム(0.08モル/リットル)およびヘキサクロエタン(0.008モル/リットル)の混合n-ヘプタン溶液を100リットル/時間の供給速度で連続的に供給した。他方の触媒供給ノズル5bからCr(III)2-エチルヘキサノエート(0.002モル/リットル)のn-ヘプタン溶液を100リットル/時間の供給速度で連続的に供給した。溶媒供給ノズル6からn-ヘプタンを30 m<sup>3</sup>/時間の供給速度で連続的に供給した。反応器内温度を120℃に保ち、エチレンを全圧が70 kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレン供給ノズル4よりエチレンを連続的に供給して、エチレンの低重合反応を行わせた。反応器からは、内容液が10 m<sup>3</sup>になるように反応生成物取り出し口7より反応液を抜き出した。抜き出した反応液は脱ガス槽に導入し、常圧まで脱ガスした後、液成分、ガス成分をガスクロマトグラフで分析し、触媒効率(CE)を求めた。

【0028】＜実施例2＞触媒供給ノズル5aから2, 5-ジメチルピロール(0.03モル/リットル)、トリエチルアルミニウム(0.4モル/リットル)およびヘキサクロエタン(0.04モル/リットル)の混合n-ヘプタン溶液を20リットル/時間の供給速度で連続的に供給し、他方の触媒供給ノズル5bからCr(III)2-エチルヘキサノエート(0.02モル/リットル)のn-ヘプタン溶液を10リットル/時間の供給速度で連続的に供給した以外は実施例1と同様に反応を行った。

＜実施例3＞2本の触媒供給ノズル5a、5bの吹き込み口を3ヶ所とした以外は実施例1と同様に反応を行った。

＜比較例1＞触媒供給ノズル5bからCr(III)2-エチルヘキサノエート(2モル/リットル)のn-ヘプタン溶液を0.1リットル/時間の供給速度で連続的に供給した以外は実施例1と同様に反応を行った。

＜比較例2＞触媒供給ノズル5aから2, 5-ジメチルピロール(0.6モル/リットル)、トリエチルアルミニウム(8モル/リットル)およびヘキサクロエタン(0.8モル/リットル)の混合n-ヘプタン溶液を1リットル/時間の供給速度で連続的に供給した以外は実施例1と同様に反応を行った。

＜比較例3＞触媒供給ノズル5aの吹き込み口を横方向にした以外は実施例1と同様に反応を行った。

＜比較例4＞2本の触媒供給ノズル5a、5bの吹き込み口およびエチレン供給ノズル4を1ヶ所にした以外は実施例1と同様に反応を行った。実施例1~3の反応条件および触媒効率(CE)を表1に、比較例1~4の反応条件および触媒効率を表2に示す。

【0029】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3
触媒供給ノズル5a			
TEA濃度	0.08	0.4	0.08
DMP濃度	0.006	0.03	0.006
RX濃度	0.008	0.04	0.008
(モル/リットル)			
供給流量	100	20	100
(リットル/時間)			
触媒供給ノズル5b			
Cr塩濃度	0.002	0.02	0.002
(モル/リットル)			
供給流量	100	10	100
(リットル/時間)			
吹き込み口数	5	5	3
吹き込み方向	上下	上下	上下
エチレン供給ノズル4			
吹き込み口数	5	5	5
吹き込み方向	横	横	横
触媒効率 (CE)	80万	70万	78万
(g- $\eta$ C <sub>2</sub> /g-Cr)			

注) TEA: トリエチルアルミニウム、DMP: 2,5-ジメチルピロール

RX: ヘキサクロロエタン、Cr塩: Cr(III)2-エチルヘキサノエート

【表2】

【0030】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
触媒供給ノズル5a				
TEA濃度	0.08	8	0.08	0.08
DMP濃度	0.006	0.6	0.006	0.006
RX濃度	0.008	0.8	0.008	0.008
(モル/リットル)				
供給流量	100	1	100	100
(リットル/時間)				
触媒供給ノズル5b				
Cr塩濃度	2	0.002	0.002	0.002
(モル/リットル)				
供給流量	0.1	100	100	100
(リットル/時間)				
吹き込み回数	5	5	5	1
吹き込み方向	上下	上下	横	
エチレン供給ノズル4				
吹き込み回数	5	5	5	1
吹き込み方向	横	横	横	
触媒効率 (CE)	30万	20万	60万	40万
(g-ヘキ/g-Cr)				

## 【0031】

【発明の効果】本発明方法によれば、反応液中における触媒成分が均一に分散し、かつ原料 $\alpha$ -オレフィンとの接触効率も高いので、高い触媒活性を維持して1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率かつ高選択率で製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

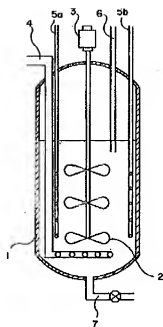
【図1】 本発明で用いる反応装置の1例を示す概略図である。

## 【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 攪拌装置
- 3 モーター
- 4 エチレン供給ノズル
- 5a 触媒供給ノズル
- 5b 触媒供給ノズル
- 6 溶媒供給ノズル
- 7 反応生成物取り出し口



【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C10G 50/00

// C07B 61/00

識別記号

300

FI

C10G 50/00

C07B 61/00

300